أساسيات الحراريات والموائع

الديناميكا الحرارية

الديناميكا الحرارية

٢

الجدارة :

تحديد متطلبات الطاقة لمعدات العمليات الكيميائية حسابيا من قوانين الديناميكا الحرارية

الأهداف:

عند الانتهاء من هذه الوحدة تكون قادراً على:

- التمييز بين صور الطاقة الأساسية في العمليات الصناعية
- تحديد خواص الماء من جداول البخار واستخدامها في حسابات الغلايات والمبادلات الحرارية
- تحديد ظروف التشغيل المناسبة للأنظمة المغلقة والمفتوحة
- تحديد السعة الحرارية للمواد الصلبة والسائلة والغازية

الوقت المتوقع للتدريب:

١٥ ساعة اتصال

الوسائل المساعدة:

استخدام جداول البخار

متطلبات الجدارة:

- اجتياز مقرر أسس الهندسة الكيميائية

الفصل الأول : المفاهيم الأساسية في علم الديناميكا الحرارية Thermodynamics

يمكن تعريف علم الديناميكا الحرارية على أنه علم الطاقة، وقد بدأ هذا العلم بجهود ترمي لتحويل الحرارة إلى قدرة مع اكتشاف الآلة البخارية . واليوم يتناول هذا العلم صور الطاقة المختلفة وتحولاتها وتصاغ هذه التحولات فيما يعرف بالقانونين الأول والثاني للديناميكا الحرارية وهي قوانين طبيعية موجودة منذ أن خلق الله سبحانه وتعالى الكون وقد أدى معرفة الإنسان بهذه القوانين إلى ظهور العديد من التطبيقات المفيدة في الحياة . وعلى سبيل المثال في مجال الصناعات الكيميائية يكون هناك احتياج لتحديد متطلبات الحرارة ونسب التحول عند الاتزان للتفاعلات الكيميائية وكذلك تعيين متطلبات القدرة للمضخات والضواغط وتحديد علاقات الاتزان في حال انتقال المادة بين الأطوار المختلفة.

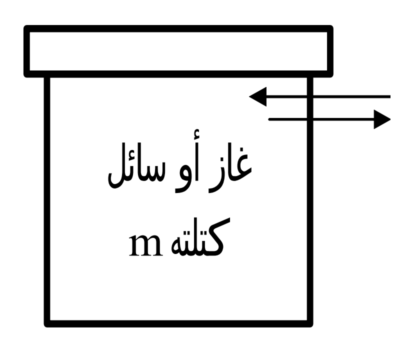
النظام الديناميكي الحراري System: هو كمية من المادة التي تتواجد في حيز ما ونقوم بدراستها

الوسط المحيط Surroundings : هو حيز المادة خارج النظام الديناميكي الحراري

الحدودBoundaries: هي الفواصل بين النظام والوسط المحيط

ويمكن تقسيم الأنظمة إلى نوعين رئيسيين :

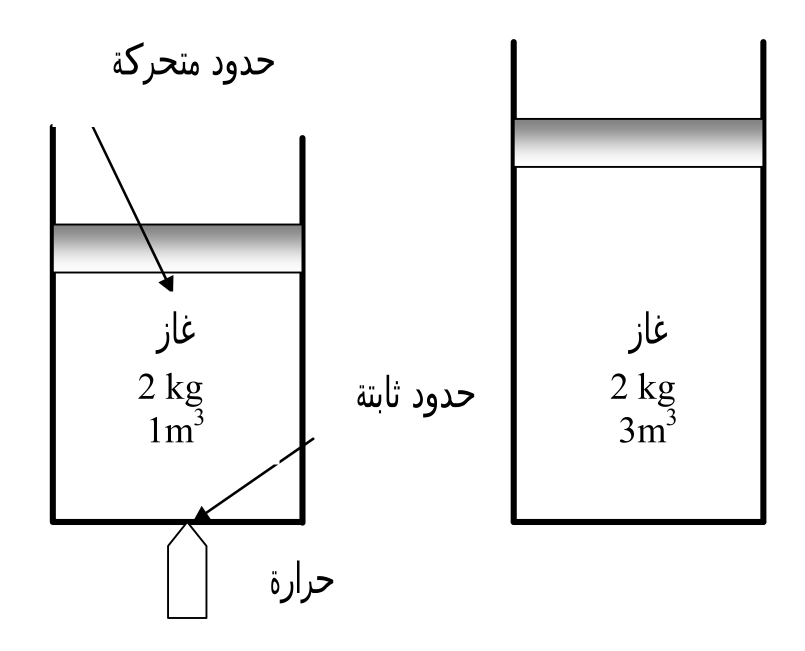
النظام المغلق: هو الذي يحتوي على كتلة محددة من المادة ولا تخرج المادة من هذا النظام أو تدخل إليه، أي أنه لا يتبادل المادة مع الوسط المحيط وكمثال على ذلك الخزان المغلق ذو الحدود الثابتة الذي يحتوي على كتلة محددة من الغاز أو السائل (شكل ١).



شكل ١ : النظام المغلق ذو الحدود الثابتة

لكن في المقابل يمكن أن يتبادل النظام المغلق الطاقة مع الوسط المحيط في صورة حرارة أو شغل وفي هذه الحالة لا يكون ضروريا أن يبقى حجم النظام ثابتا وقد يتحرك جزء من حدود النظام وكمثال نعتبر

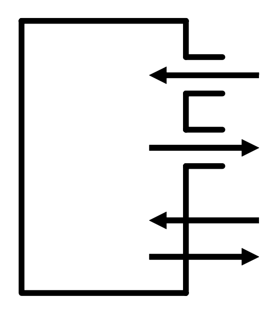
الأسطوانة الرأسية ذات المكبس المتحرك (شكل 2) والتي تحتوي على كتلة من الغاز. نطلق على الغاز المائع الشغال working fluid ويتكون النظام هنا من الأسطوانة والمكبس والغاز. فإذا تم تسخين الأسطوانة من الخارج يتحرك المكبس إلى أعلى (يتغير حجم (النظام) الغاز ويتحرك جزء من حدود النظام وهو السطح الداخلي للمكبس)



شكل ٢ : النظام المغلق ذو الحدود المتحركة

الأنظمة المغلقة المعزولة : هي أنظمة لا تتبادل الكتلة أو الطاقة مع الوسط المحيط

الأنظمة المفتوحة Open Systems: وهي حيز محدد في الفراغ وبه سريان للكتلة مثل الضواغط والمضخات والآلة البخارية وتتميز هذه الأنظمة بتبادل كل من الطاقة والمادة مع الوسط المحيط (شكل 3)



شكل ٣ : النظام المفتوح

خواص الأنظمة Properties of a System: يتميز النظام الديناميكي الحراري بعدة خواص ومن أمثلة الخواص الضغط P ودرجة الحرارة T والحجم V والكتلة m .. ويمكن تقسيم خواص الأنظمة إلى قسمين رئيسيين.: الخواص الممتدة والخواص المركزة (extensive and intensive properties) . تعتمد قيمة الخواص الممتدة على كمية المادة التي يتكون منها نظام ما مثل الحجم، الكتلة، الطاقة الكلية للنظام. أما الخواص المركزة فهي مثل درجة الحرارة والضغط والكثافة و هي لا تعتمد على كمية المادة ويجري التعامل بكثرة في الديناميكا الحرارية بالخواص النوعية أو المنسوبة لوحدة الكتل مثل ا لحجم النوعي ويعرف على أنه حجم وحدة الكتل أو V/m

حالة الأنظمة : تحدد حالة النظام بمجموعة من الخواص التي يمكن قياسها ومعرفة قيمة كل منها فإذا تغيرت قيمة أحد خواص النظام تتغير بالتالي حالة النظام، فإذا لم يحدث تغير في حالة النظام

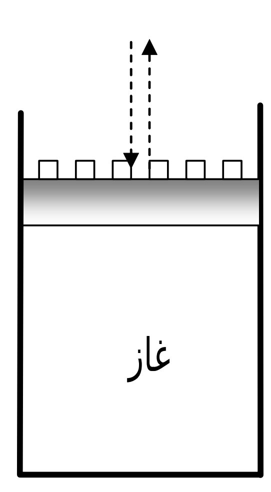
لكان النظام متزنا. على سبيل المثال، في حالة تسخين الأسطوانة ذات المكبس المتحرك المشروحة سابقا يتغير حجم الغاز من $1m^3$ إلى $3m^3$،

العمليات الديناميكية الحرارية : يسمى التغير الذي يحدث في النظام بين حالتيه الابتدائية والنهائية بالعملية الديناميكية الحرارية Thermodynamic process ويطلق على مجموعة الحالات الوسيطة التي يمر بها النظام أثناء العملية مسار العملية Path ويشمل وصف التغير تحديد الحالة الابتدائية والنهائية للنظام ومسار العملية و كذلك التداخل الذي يحدث بين النظام والوسط المحيط. ويمكن تصنيف العمليات التي تحدث بالأنظمة إلى نوعين رئيسيين:

- **عمليات انعكاسية Reversible processes**: حيث يمكن عكس اتجاه هذه العمليات عند أي نقطة موضعية أو لحظة زمنية بتغيير صغير جدا في ظروف العملية فيعود كل من النظام والوسط المحيط إلى حالتهما الابتدائية
- **عمليات غير انعكاسية Irreversible processes:**

حيث لا يمكن عكس اتجاه التغير في هذه العمليات دون حدوث تغير دائم في الوسط المحيط.
ولتوضيح طبيعة العمليات المذكورة نعتبر عدة أمثلة، فلا يمكن إعادة تسخين كوب الماء الذي برد توا و فقد حرارته إلى الوسط المحيط به باسترجاع هذه الحرارة وبالتالي فان عملية تبريد الماء هنا غير

انعكاسية. ونعود إلى المثال الخاص بتمدد الغاز(النظام) داخل الأسطوانة ذات المكبس المتحرك (أو ضغط الغاز بدلا من تمدده) . ولتبسيط عملية التمدد نعتبر أن ضغط الغاز في البداية يكون كافيا للاتزان مع مجموعة الأثقال المتساوية الكتلة الموضوعة فوق السطح الخارجي للمكبس. ويهمل الاحتكاك بين جدران الأسطوانة والأسطح الجانبية للمكبس. ولكي يتمدد الغاز لابد أن يزال ثقل أو أكثر من على سطح المكبس، وحينئذ يتسارع المكبس متحركا إلى أعلى حتى يصل إلى وضع أقصى ارتفاع فإذا تم تثبيت المكبس عند هذا الوضع لكانت الزيادة في طاقة وضع المكبس مساوية تقريبا للشغل المبذول في دفع المكبس إلى أعلى ولكن نتيجة لانعدام أي قيود يبدأ المكبس في الهبوط إلى أسفل بحركة تذبذبية تخبو مع الزمن حتى يتوقف المكبس تماما عند موضع أعلى من موضع الاتزان الابتدائي و هذا يدل على فقد جزء من طاقة المكبس ولا يمكن العودة إلى نفس الحالة الابتدائية للنظام والوسط المحيط بإعادة الأثقال مرة أخرى إلى سطح المكبس وبالتالي تكون عملية التمدد بهذه الطريقة غير انعكاسية . وفي المقابل إذا تم استخدام أثقال ذات كتل متساوية ومتناهية في الصغر وإذا أزيلت تلك الأثقال الواحدة تلو الأخرى بالتدريج وببطء ثم أعيدت مرة أخرى فإنه يمكن العودة بالنظام (الغاز) والوسط المحيط (المكبس) إلى الحالة الابتدائية.



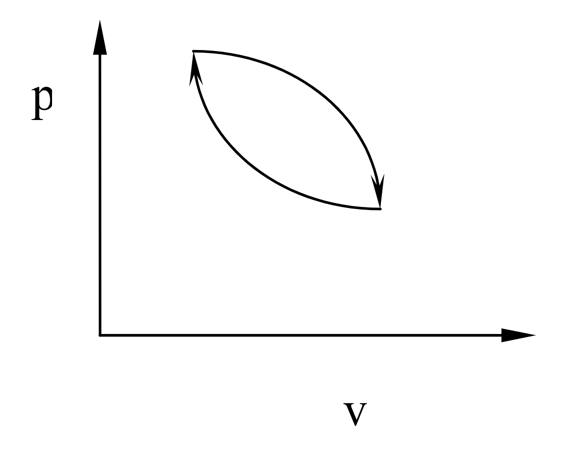
شكل ٤ : عملية تمدد غاز

والمثال الأخير هو التفاعل الكيميائي الانعكاسي. وندرس للتحلل الحراري لكربونات الكالسيوم لإعطاء أكسيد الكالسيوم وثاني أكسيد الكربون. فباعتبار أن الأسطوانة السابقة يتواجد بها بدلا من الغاز خليط متزن من كربونات الكالسيوم وأكسيد الكالسيوم و ثاني أكسيد

الكربون مع وضع الأسطوانة في حمام ذي درجة حرارة ثابتة بحيث يكون ضغط ثاني أكسيد الكربون كافيا للاتزان مع الأثقال على سطح المكبس ، فإذا أضيفت أثقال متناهية في الصغر للمكبس فسوف يزداد ضغط ثاني أكسيد الكربون بمقدار صغير جدا ويتحد مع أكسيد الكالسيوم لتكوين كربونات الكالسيوم مما يسبب هبوط المكبس ببطء . و إذا تمت إزالة الأثقال ببطء عاد النظام إلى حالته الابتدائية. ويمكن الوصول إلى نفس النتيجة بتخفيض أو زيادة درجة حرارة الحمام بطريقة متناهية في الصغر.

وكما يتضح لنا من الأمثلة السابقة أن العمليات الانعكاسية هي عمليات مثالية لا يمكن أن تتحقق وأن كل التغيرات الطبيعية هي عمليات غير انعكاسية و قد يتساءل المتدرب لماذا إذن الاهتمام بالعمليات الانعكاسية مادامت لا تتحقق؟ لسببين، الأول هو سهولة التعامل مع هذه العمليات حسابيا والثاني لأن آلات توليد القدرة مثل الآلة البخارية وغيرها تنتج أقصى شغل ممكن إذا كانت تعمل حسب مبدأ الانعكاسية وهي بذلك تمثل معيار الحكم على أداء الآلات الحقيقية كذلك فإن استهلاك الطاقة في الآلات مثل المضخات والضواغط التي تعمل حسب مبدأ الانعكاسية يكون أقل ما يمكن.

الدورات: هي تلك السلسلة من العمليات التي يعود بعدها النظام إلى حالته الابتدائية وبالتالي تنطبق حالة النظام الابتدائية على حالته النهائية والدورات هامة جدا في توليد القدرة مثل الآلة البخارية. وبصفة عامة يمكن تمثيل العمليات الديناميكية الحرارية على المخططات الإحداثية حيث تكون الإحداثيات هي درجة الحرارة والضغط أو الحجم النوعي ويمثل شكل (5) دورة مكونة من عمليتين

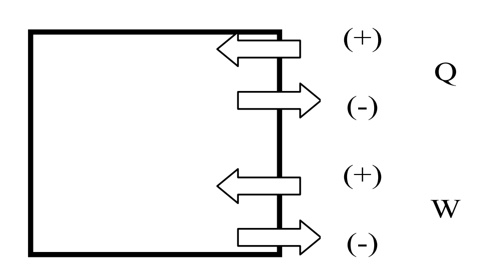


شكل ٥ : دورة مكونة من عمليتين

الفصل الثاني

تصنيف الطاقة في الديناميكا الحرارية

يمتلك النظام الديناميكي الحراري دائما قدرا من الطاقة الكلية، و هذا القدر بالطبع يختلف حسب حالة النظام. والطاقة الكلية لأي نظام هي مجموع طاقة حركته وطاقة وضعه وطاقته الداخلية. وهناك صور أخرى من الطاقة مثل الطاقة الكهربية والطاقة المغناطيسية وطاقة الرياح والطاقة الشمسية والتوتر السطحي ولكننا لن نعتبر هذه الأنواع في هذا المقرر. و طاقة الحركة والوضع تنسب إلى إطارات مرجعية خارج النظام أما الطاقة الداخلية فهي ترتبط بالتركيب الجزيئي للمادة و تعتمد على مدى نشاط الجزيئات وتشمل طاقة حركة الجزيئات وطاقة وضعها والطاقة التي تربط بين ذرات الجزيئات وكذلك طاقة الإلكترونات والنويات في الذرات. وتكمن أهمية الطاقة الداخلية في أن المحتوى الحراري أو الانثالبي للمادة هو مجموع الطاقة الداخلية لها وحاصل ضرب الضغط المؤثر عليها وحجمها. وصور الطاقة التي فرغنا توا من الحديث عنها تختزن بواسطة الأنظمة وثمة نوعان آخران من الطاقة هما الشغل والحرارة المنتقلة وهي صور متحركة للطاقة لا يمكن اختزانها وإنما يتم تبادلها مع الوسط المحيط ونقول أيضا أن الشغل والحرارة المنتقلة هما دوال مسار لا يعتمدان على حالة النظام الابتدائية والنهائية وإنما يعتمدان على مسار العملية التي غيرت في حالة النظام. و حيث إن النظام والوسط المحيط يتبادلان الشغل والحرارة فلابد أن يكون لهما إشارة وقد جرى العرف على أن المرغوب فيه أن يكون الشغل منتجا من النظام وتكون إشارته موجبة أما إذا استهلك النظام شغلا فتكون إشارة الشغل سالبة أما الحرارة المكتسبة بواسطة النظام فتكون إشارتها موجبة والحرارة المفقودة من النظام تكون إشارتها سالبة(شكل 6). و نعرض الآن لمفهوم الشغل الميكانيكي للمكبس المتحرك في أسطوانة لأنه أساس عمل آلات الاحتراق الداخلي وكذلك بعض أنواع المضخات والضواغط



شكل ٦ : إشارات الشغل والحرارة المنتقلة

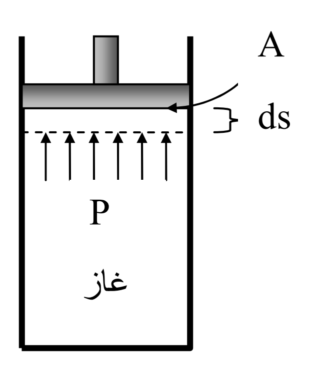
الشغل الميكانيكي

من المبادئ البسيطة لديناميكا الأجسام المتحركة نعرف أن الشغل الميكانيكي ينتج من تأثير قوة F على جسم ما فتزيحه مسافة متناهية الصغر ds ويكون مقدار الشغل الكلي W

$$W = \int_0^S F\, ds$$

و يتضح من المعادلة السابقة أن هناك متطلبين للحصول على شغل يمكن أن يتبادله النظام مع الوسط المحيط: قوة تؤثر على حدود النظام، وحدود تتحرك بتأثير هذه القوة. والسؤال الآن كيف تطبق المعادلة لحساب الشغل من مكبس متحرك داخل أسطوانة ؟

نعتبر الترتيبة المكونة من أسطوانة ومكبس ويملأ غاز الحيز الداخلي للأسطوانة ، حيث الضغط الابتدائي للغاز هو P وحجمه الكلي V ومساحة مقطع المكبس هي A، وبحيث يؤثر على سطح المكبس من الخارج ضغط مقداره $P\text{-}dP$. فإذا تغير حجم الغاز بمقدار dV يتحرك المكبس إلى الأعلى أو إلى الأسفل ببطء شديد تحت تأثير القوة الناتجة من ضغط الغاز P مسافة مقدارها ds كما هو موضح في شكل (7)



شكل ٧ : حركة مكبس تحت تأثير ضغط الغاز

وحسب الظروف المذكورة وما تم شرحه في السابق فان هذه العملية تكون انعكاسية ويكون الشغل المبذول فيها

$$W_b = \int_0^S F\, ds = \int_0^S PA\, ds = \int_{V_1}^{V_2} P dV$$

حيث $F = P A$ ، $dV = A\, ds$ و V_1, V_2 الحجم الابتدائي والحجم النهائي للنظام على الترتيب،والملاحظ أن إشارة شغل الحدود (W_b) تكون موجبة إذا كان الغاز يتمدد أي dV موجبة ،

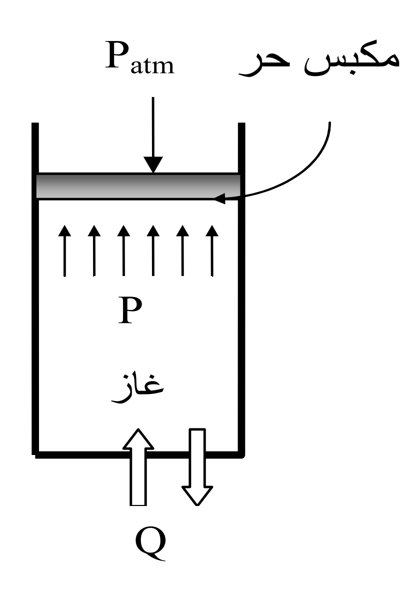
فيبذل المكبس شغلا على الوسط المحيط أما إذا كان الغاز ينكمش أو dV سالبة، فيبذل الوسط المحيط شغلا على الغاز وتكون إشارة شغل الحدود سالبة ويتفق ذلك مع ما قلناه في السابق عن إشارة الشغل. ولإجراء التكامل وحساب قيمة شغل الحدود، يلزم معرفة مسار العملية أو بطريقة أخرى العلاقة بين الضغط والحجم وعادة ما يحدث التمدد أو الانكماش بأحد العمليات الآتية :

عملية ذات ضغط ثابت Isobaric Process

وفيها يكون المكبس حر الحركة تحت تأثير وزنه والضغط الجوي الخارجي وغير متصل بعمود إدارة من سطحه الخارجي وبسبب ثبات كتلة المكبس والضغط الجوي يظل ضغط الغاز ثابتا أثناء هذه العملية ويمكن تمثيل هذه العملية رياضيا بالمعادلة : **P = const** وبالتالي يكون شغل الحدود

$$W_b = \int_{V_1}^{V_2} PdV = P\,(V_2 - V_1)$$

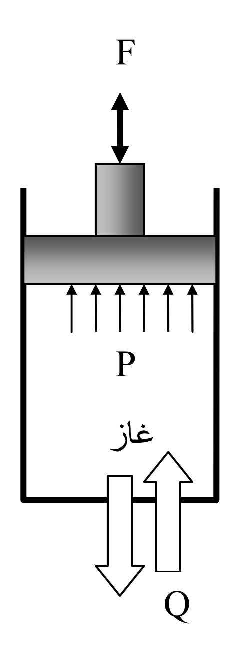
ووحدة الشغل كما نستطيع أن نستنتجها من المعادلة هي Joule (J) ونلاحظ في هذه العملية أن حجم الغاز يتغير مع درجة حرارته بشكل طردي وتتغير درجة حرارة الغاز في الأصل نتيجة انتقال حرارة Q إليه (أي تسخين الغاز) أو منه (أي تبريد الغاز) ويمكن تمثيل العملية كما في شكل (٨)



شكل ٨ : عملية تمدد أو انكماش عند ضغط ثابت

عملية ذات درجة حرارة ثابتة Isothermal Process

هنا أيضا يحدث تمدد أو انكماش للغاز ولكن يكون المكبس متصلا بعمود للإدارة ويتأثر العمود بقوة شد أو ضغط F فيتمدد الغاز أو ينضغط ولابد في هذه الحالة من تبريد أو تسخين الغاز حتى تظل درجة حرارته ثابتة. وتمثل هذه العملية كما في شكل (9)، كما يمكن تمثيل العملية رياضيا بالمعادلة: **P V = const** حيث يتناسب الضغط عكسيا مع الحجم



شكل ٩ : عملية تمدد أو انكماش الغاز عند درجة حرارة ثابتة

ولحساب شغل الحدود لهذه العملية يجب التعويض عن الضغط بدلالة الحجم لإجراء التكامل:

$$P = \frac{const}{V}$$

$$W_b = \int_{V_1}^{V_2} \frac{const}{V} dV = const \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V} = const \times \ln\left(\frac{V_2}{V_1}\right) = const \times \ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right)$$

العملية العامة Polytropic Process

في هذا النوع من عمليات التمدد أو الانكماش، يتغير الضغط والحجم ودرجة الحرارة معا و ينتقل مقدار من الحرارة من أو إلى الغاز تماما كما في العمليتين السابقتين وتمثل العملية رياضيا بالمعادلة:

$P V^n = const$ حيث n هو أس مميز للعملية وبالتعويض عن P بدلالة V من العلاقة السابقة يمكن إجراء التكامل ونجد أن

$$W_b = const\,\frac{V_2^{1-n} - V_1^{1-n}}{1-n} = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1-n}$$

فإذا كانت n=0 لرجعنا مرة أخرى للعملية ذات الضغط الثابت وإذا كانت n =1 لكانت العملية ذات درجة حرارة ثابتة. ويلاحظ ظهور ثابت في المعادلتين السابقتين تعتمد قيمته على طبيعة الغاز أو المائع الشغال

العملية ذات الحجم الثابت Isochoric Process

في هذه العملية يكون dV=0 وبالتالي لا يوجد شغل حدود (W_b=٠) ويكون المكبس هنا غير متحرك فتصبح حدود النظام كلها ثابتة كما في الخزانات المغلقة وتمثل العملية رياضيا بالمعادلة V= const ويتناسب الضغط مع درجة الحرارة.

أنواع الموائع الشغالة:

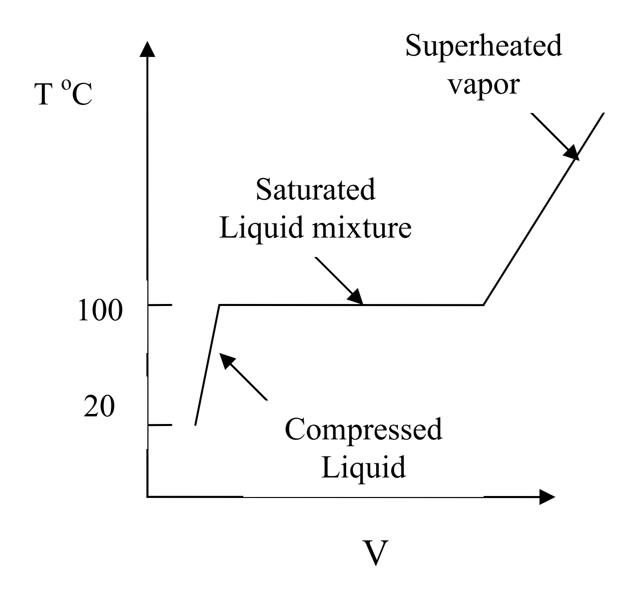
سبق أن ذكرنا أن الموائع الشغالة هي المواد التي تتكون منها الأنظمة والتي تتغير حالتها مع حدوث العملية وفي تطبيقات الديناميكا الحرارية التي تهم التقني في مجال الإنتاج الكيميائي يتم التعامل مع الغازات على أنها مثالية السلوك أو مع الماء في أطواره المختلفة.

الغاز المثالي

هو الغاز الذي تهمل قوى التجاذب أو التنافر بين جزيئاته (راجع مبادئ الغازات في مقرر الكيمياء العامة) و يتحقق ذلك إذا كان ضغط الغاز لا يختلف كثيرا عن الضغط الجوي أو إذا كانت درجة الحرارة مرتفعة. ويربط بين ضغط الغاز وحجمه ودرجة حرارته المعادلة: $P V = n R T$ ، حيث P ضغط الغاز المطلق، V الحجم الكلي للغاز ، n عدد مولات الغاز، R الثابت العام للغازات 8.314 J/mol K بوحدات SI و T هي درجة الحرارة المطلقة بالكلفين. وباستخدام معادلة الغاز المثالي يمكن الحصول على قيمة الثابت الذي يظهر في معادلة العملية ذات درجة الحرارة الثابتة أو العملية العامة ويتضح ذلك من التمارين المحلولة.

الماء و أطواره المختلفة

الماء أحد الموائع الصناعية الهامة في مجال الإنتاج الكيميائي. على سبيل المثال، تتم عمليات التبريد في المبادلات الحرارية أو المكثفات أو في المفاعلات بالماء. كذلك يمكن استخدام بخار الماء الناتج من الغلايات أو التقطير في محطات تحلية المياه في توليد القدرة الكهربية من خلال الآلة البخارية. وفي جميع التطبيقات المذكورة يصبح من اللازم تحديد حالة الماء وخواصه. ولنتتبع ما يحدث للماء من تغيرات طورية نعتبر أسطوانة بها مكبس حر الحركة ومملوءة بالماء عند درجة حرارة الغرفة (20^oC) والضغط الجوي العادي 1atm، عند هذه الظروف يتواجد الماء في الطور السائل ويسمى السائل البارد أو المضغوط (compressed liquid) ويشير ذلك إلى قدرة الماء المحدودة على التبخر. بالتسخين يبدأ الماء السائل في التمدد ومع زيادة التسخين ترتفع درجة حرارة الماء حتى الوصول إلى 100^oC حيث الماء قد أصبح في حالة تشبع (saturated liquid) أي يبدأ الماء في التحول الطوري إلى بخار ويسمى بخار الماء الناتج في هذه الحالة بخارا مشبعا (saturated vapor) ويتواجد الماء في طورين كخليط من البخار والسائل المشبع وتظل درجة الحرارة ثابتة حتى يتحول كل الماء السائل إلى بخار مشبع ومع المزيد من التسخين ترتفع مرة أخرى درجة الحرارة ويتواجد الماء هذه المرة كطور بخاري واحد يسمى البخار المحمص (superheated vapor). ويمكن إجمال التغيرات الطورية للماء على المخطط البياني T-V كما في شكل (10).



شكل ١٠ : تسخين الماء عند الضغط الجوي الثابت

ويلاحـظ مـن المخطـط السـابق أن المـاء يمكـن أن يتواجـد في أحـد خمـس أطـوار : سـائل مضغوط، سائل مشبع، خليط من سائل مشبع وبخار مشبع، بخار مشبع أو بخار محمص. ولذا فمن الصعب إيجاد علاقات رياضية بين خواص الماء كالضغط ودرجة الحرارة والحجم وإنما يتم قياس بعض هذه الخواص ويحسب بعضها الآخر ثم توضع النتائج في صورة جداول يطلق عليها جداول البخار. وجداول البخار تقع في قسمين قسم يطلق عليه جدول البخار المشبع saturated steam tables يختص بتحديد خواص الماء في حالة التشبع التي تشمل تواجد الماء كسائل مشبع أو كبخار مشبع أو كخليط مشبع من السائل والبخار. وترتب جداول البخار المشبع بحيث يحتوي العمود الأول من الجدول القيم المحتملة لدرجات حرارة التشبع (الغليان) ($T(^{o}c)$) للماء عند الضغوط المختلفة والتي تظهر في العمود الثاني من الجدول (P_{sat} (kPa إذا وفي العمود الثالث من الجدول تظهر قيم الحجم النوعي للماء كسائل مشبع وكبخار مشبع $v_f, v_g\ (m^3/kg)$ ثم في العمود الثالث والرابع قيم الطاقة الداخلية النوعية والانثالبي النوعي للماء كسائل مشبع وكبخار مشبع، على الترتيب $u_f, u_g, h_f, h_g\ (kJ/kg)$. والقسم الثاني من جداول البخار هو جداول البخار المحمص superheated steam tables و ترتب جداول بخار الماء المحمص كأعمدة لإعطاء قيم الحجم النوعي والطاقة الداخلية النوعية والانثالبي النوعي عند درجات حرارة مختلفة وعند ضغط معين.

تحديد حالة الماء الطورية

غالبا في التطبيقات ما تكون معروفة خاصية أو اثنتان من خواص الماء ويمكن لنا معرفة باقي الخواص إذا تم أولا تحديد حالة الماء الطورية إذا كان سائلا باردا أو في حالة التشبع أو بخارا محمصا، وفي هذا السبيل يمكن مقارنة الخواص المعطاة مع الخواص المقروءة من جداول البخار المشبع واستنتاج حالة الماء الطورية كما هو متبع في الجدول ١ .

الخواص المعطاة	سائل بارد	سائل مشبع	خليط مشبع	بخار مشبع	بخار محمص
T, P	$P > P_{sat}$ at T	$P = P_{sat}$ at T	$P = P_{sat}$ at T	$P = P_{sat}$ at T	$P < P_{sat}$ at T
	$T < T_{sat}$ at P	$T = T_{sat}$ at P	$T = T_{sat}$ at P	$T = T_{sat}$ at P	$T > T_{sa}$at P
v, (T or P)	$v < v_f$ at T or P	$v = v_f$ at T or P	$v_f < v < v_g$ at T or P	$v = v_g$ at T or P	$v > v_g$ at T or P
u, (T or P)	$u < u_f$ at T or P	$u = u_f$ at T or P	$u_f < u < u_g$ at T or P	$u = u_g$ at T or P	$u > u_g$ at T or P
h, (T or P)	$h < h_f$ at T or P	$h = h_f$ at T or P	$h_f < h < h_g$ at T or P	$h = h_g$ at T or P	$h > h_g$ at T or P

جدول ١ : استنتاج حالة الماء الطورية

الفصل الثالث

القانون الأول للديناميكا الحرارية

الأنظمة المغلقة :

إن القانون الأول للديناميكا الحرارية ما هو إلا مبدأ حفظ الطاقة وهذا المبدأ ينص بناء على المشاهدات التجريبية أن الطاقة لا تفنى ولا تستحدث من العدم ولكن تتحول من صورة إلى أخرى. وطبقا لمبدأ حفظ الطاقة فان النظام المغلق الذي لم يحدث به أي تغير تظل طاقته الكلية ثابتة. وعندما تتغير حالة النظام نتيجة عملية ما فان مجموع التغير في الطاقة الكلية للنظام والتغير في الطاقة الكلية للوسط المحيط لابد أن يساوي صفرا ،أي أنه لا يمكن الفصل عند تطبيق القانون الأول للديناميكا الحرارية بين النظام والوسط المحيط به.

Δ الطاقة الكلية للنظام + Δ الطاقة الكلية للوسط المحيط = ٠

والتغير في الطاقة الكلية للنظام = مجموع التغير في الطاقة الداخلية والتغير في طاقة الحركة والتغير في طاقة وضع النظام، أما التغير في الطاقة الكلية للوسط المحيط = المجموع الجبري للشغل المبذول بكافة صوره والحرارة المنقولة من أو إلى الوسط المحيط. ولكن عادة ما يتم إهمال التغير في طاقة الحركة وطاقة الوضع للأنظمة المغلقة وباعتبار القاعدة التي تحكم إشارات الشغل والحرارة المتفق عليها سابقا تكون الصورة النهائية للقانون الأول للديناميكا الحرارية مطبقا على الأنظمة المغلقة هي

$$\Delta U = Q - W$$

حيث ΔU هي التغير في الطاقة الداخلية الكلية للنظام

الانثالبي

من أهم تطبيقات القانون الأول للديناميكا الحرارية حساب التغير في الانثالبي وهي دالة الحالة التي تم تعريفها سابقا. و التغير في الانثالبي هام جدا في عمليات موازنة الحرارة وبخاصة في تحديد معدل الحرارة الذي يجب إضافته أو نزعه من مفاعل ما.

من تعريفنا للانثالبي الكلي سابقا :

$$H = U + PV$$

أو الانثالبي النوعي $h = u + Pv$

بإجراء تفاضل للمعادلة الأولى

$$dH = dU + d(PV)$$

$$dH = dU + P\ dV + V\ dP$$

فإذا كان التغير نتيجة عملية ثابتة الضغط فان $V\ dP = 0$ وإذا كان شغل الحدود هو نوع الشغل الوحيد في هذه العملية يصبح القانون الأول في صيغته التفاضلية $dU = \delta Q - \delta W_b$ حيث $\delta W_b = P\ dV$

وتكون $dH = \delta Q$ أو أن

$$\Delta H = Q$$

وبنفس الطريقة السابقة يمكن الوصول من تعريف الانثالبي النوعي إلى أن

$$\Delta h = q$$

حيث q الحرارة النوعية (أي الحرارة بالنسبة لوحدة الكتل من النظام)

أما إذا كان التغير نتيجة عملية ثابتة الحجم فان $P\ dV = 0$ ويمكن استنتاج أن

$$\Delta H = \Delta U + P\ \Delta V$$

أو

$$\Delta h = \Delta u + P\ \Delta v$$

و إذا كان التغير نتيجة عملية ثابتة درجة الحرارة فان

$$\Delta H = \Delta U$$

أو

$$\Delta h = \Delta u$$

السعة الحرارية

تعرف السعة الحرارية للمواد على أنها الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتل من مادة النظام بمقدار درجة واحدة وتكمن الأهمية التقنية للسعة الحرارية في كونها خاصية يمكن بها مقارنة إمكانية تخزين الحرارة بواسطة المواد المختلفة. وحسب هذا التعريف فان هذه الحرارة المشار إليها سوف تختلف تبعا للعملية التي تغير من حالة النظام . وفي الديناميكا الحرارية هناك نوعان من السعة الحرارية:

١. السعة الحرارية عند حجم ثابت C_V وهي مقدار الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتل من مادة النظام بمقدار درجة واحدة مع بقاء حجم النظام ثابتا وفي هذه الحالة تكون $q = \Delta u$ و $C_v = du/dT$

٢. السعة الحرارية عند ضغط ثابت: وهي مقدار الحرارة اللازمة لرفع درجة حرارة وحدة الكتل من مادة النظام بمقدار درجة واحدة مع بقاء الضغط المؤثر على النظام ثابتا وفي هذه الحالة تكون $Q = \Delta h$ و $C_P = dh / dT$

التعاريف المذكورة للسعة الحرارية تنطبق في حالة الغازات، أما المواد السائلة والمواد الصلبة فهي غير قابلة للانضغاط فيظل حجمها ثابتا عند حدوث أي عملية وبالتالي تتساوى السعة الحرارية عند ضغط ثابت وعند حجم ثابت لهذه المواد

حساب التغير في الانثالبي والطاقة الداخلية للغازات المثالية

يمكن الاستفادة من التعاريف السابقة للسعة الحرارية في حساب التغير في الطاقة الداخلية والانثالبي للغازات المثالية التي تتغير حالتها نتيجة أي عملية. فقد أوضحت التجارب المعملية أن الطاقة الداخلية للغاز المثالي تكون دالة فقط في درجة الحرارة وبالتالي يكون الانثالبي والسعة الحرارية دوال فقط في درجة الحرارة.

$$\Delta u = \int_{T_1}^{T_2} C_v(T)\, dT$$

$$\Delta h = \int_{T_1}^{T_2} C_P(T)\, dT$$

يتم إجراء التكاملات السابقة بمعرفة C_p كدالة في درجة الحرارة للغازات المختلفة مع الأخذ في الاعتبار أن $C_p - C_v = R$ للغازات المثالية.

القانون الأول للديناميكا الحرارية للأنظمة المفتوحة

تعتبر الأنظمة المفتوحة ذات أهمية مباشرة للتقني في مجال الإنتاج الكيميائي حيث إن غالبية المعدات والأجهزة هي أنظمة مفتوحة تعمل بشكل مستقر،أي أن المادة تدخل إليها وتخرج منها بمعدل تدفق كتلي ثابت وكأمثلة على هذه الأنظمة: المضخات،الضواغط، الصمامات،الأبواق،غرف الخلط،الغلايات، المبادلات الحرارية والمفاعلات . وخلال العمليات السريانية المستقرة تظل الطاقة الكلية للنظام المفتوح ثابتة وبالتالي تكون الطاقة التي تدخل إلى النظام بكل صورها (مثل الحرارة المنقولة، الشغل، الانثالبي ، طاقة الحركة، طاقة الوضع) لابد أن تساوي الطاقة الخارجة من النظام وتتخذ المعادلة المعبرة عن القانون الأول للديناميكا الحرارية الصورة الآتية:

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}\left[h_2 - h_1 + \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} + g\,(z_2 - z_1)\right]$$

$$q - w = \left[h_2 - h_1 + \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} + g\,(z_2 - z_1)\right]$$

$\dot{Q} = (J/s)$ معدل انتقال الحرارة من أو إلى النظام المفتوح وإشارتها كما سبق شرحه للنظام المغلق

$\dot{W} = (J/s)$ قدرة الموتور (المحرك) كما في الضواغط والمضخات والآلة البخارية

$\dot{m} = (kg/s)$ معدل السريان الكتلي

$\Delta h = h_2 - h_1 = (J/kg)$ (h_1) والمدخل (h_2) التغير في الانثالبي الكلي بين المخرج

$\Delta ke = \frac{u_2^2 - u_1^2}{2} = (J/kg)$ التغير في طاقة الحركة بين المخرج والمدخل

$\Delta pe = g\,(z_2 - z_1)\,(J/kg)$ التغير في طاقة الوضع بين المخرج والمدخل

$q = (J/kg)$ الحرارة المنتقلة من أو إلى النظام المفتوح

$w = (J/kg)$ شغل عمود الإدارة المبذول من أو على النظام المفتوح

الفصل الرابع

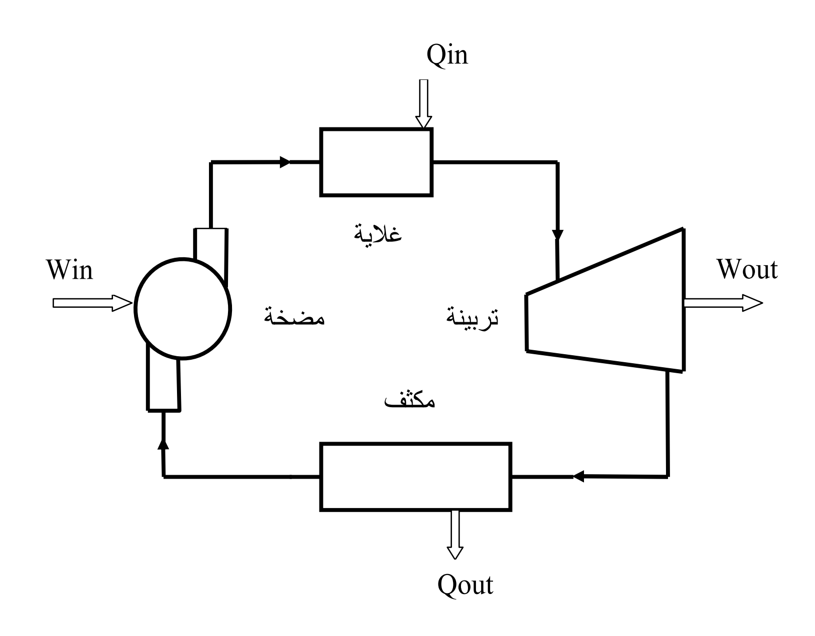
مقدمة في القانون الثاني للديناميكا الحرارية

كما رأينا فان القانون الأول للديناميكا الحرارية يتحدث عن حفظ الطاقة في الأنظمة المغلقة والمفتوحة والعمليات أو التغيرات التي تحدث بصفة عامة في هذه الأنظمة يجب أن تحقق هذا القانون. إلا أن تحقيق القانون الأول وحده لا يضمن حدوث أي عملية ، ونود أن نوضح ذلك بالأمثلة التالية : اعتبر مثلا فنجانا من القهوة الساخنة المتروك في جو الغرفة البارد فماذا يحدث؟ نتوقع أن يبرد الفنجان بعد فترة زمنية. هذه العملية تحقق القانون الأول للديناميكا الحرارية حيث إن الحرارة المفقودة من الفنجان تساوي الحرارة المكتسبة بواسطة هواء الغرفة. وإذا اعتبرنا الآن العملية العكسية لمزيد من تسخين فنجان القهوة الساخن والموضوع في جو الغرفة البارد. هذه العملية مستحيلة الحدوث لأن ما نعرفه أن الحرارة تنتقل من الجسم الساخن إلى الجسم البارد برغم أن حدوثها يحقق القانون الأول للديناميكا الحرارية. نأخذ مثالا آخر هو إمرار التيار الكهربي في أسلاك المدفأة الكهربية لتسخين هواء غرفة ، نجد أن الطاقة الكهربية المغذاة للمقاومة يجب أن تساوي الطاقة الحرارية المنقولة للهواء وهذا يتوافق مع القانون الأول للديناميكا الحرارية . ولكن مستحيل أن نحصل على تيار كهربي بإمرار حرارة في أسلاك المدفأة برغم أن هذا يحقق القانون الأول للديناميكا الحرارية. ويدل المثالان المذكوران على أن جميع العمليات الحقيقية تحدث في اتجاه واحد فقط كما أن هذه العمليات تكون مصحوبة دائما بهدر في الطاقة (تذكر سريان الموائع الذي يصاحبه دائما قدر من الاحتكاك) وتشكل هذه المبادئ القانون الثاني للديناميكا الحرارية ويلزم لحدوث أي عملية حقيقية تحقق القانونين الأول والثاني للديناميكا الحرارية. وحسب القانون الثاني للديناميكا الحرارية فإنه يمكن تحويل كل الشغل إلى حرارة ولكن لا يمكن تحويل كل الحرارة إلى شغل نافع و يتحول فقط جزء من الحرارة إلى شغل ويهدر الباقي كما في حالة دورة توليد القدرة من البخار.و بالتا لي يمكن حساب كفاءة تحويل الحرارة إلى شغل لهذه الدورة.

دورة توليد القدرة من البخار

تتكون هذه الدورة من أربع وحدات كما هو موضح في شكل (11) . يتم حرق الوقود والاستفادة من الحرارة الناتجة في إنتاج بخار ماء من الغلاية. ثم يدخل بخار الماء إلى التربينة حيث يتمدد مسببا تولد

شغل بعمود الإدارة المتصل بالآلة ويمكن الاستفادة من فكرة هذه الدورة في توليد القدرة الكهربية من محطات تحلية المياه بالطرق الحرارية حيث ينتج بخار ماء يستخدم بعض منه في هذه الدورة.



شكل ١١ : دورة توليد القدرة من البخار

كما يلاحظ فان عمل هذه الدورة يستلزم انتقال مقدار من الحرارة Q_{in} إلى الغلاية وهدر جزء منها في المكثف Q_{out} لكي تتم الدورة. وتعمل الدورة ككل كنظام مغلق بينما يعمل كل عنصر من عناصر الدورة كنظام مفتوح. و يمكن تعريف الكفاءة الحرارية للدورة (η) أنها الجزء من الحرارة الداخلة المتحول إلى شغل خارج صافي

$$\eta = \frac{\text{net work output}}{\text{total heat input}}$$

وطبقا للقانون الأول فان $\Delta U = 0$ ويكون $\text{net work output} = Q_{in} - Q_{out}$ وبالتالي

$$\eta = 1 - \frac{Q_{out}}{Q_{in}}$$

تمارين منوعة (3)

إرشادات لحل التمارين:

- حدد أولا نوع النظام في التمرين (مغلق أم مفتوح)
- إذا كان النظام مغلق فحدد إذا كان ذو حدود ثابتة أم متحركة
- إذا كان النظام مغلق ذو حدود ثابتة فان شغل الحدود المتحركة =صفر
- إذا كان النظام مفتوح فإنه لا يوجد شغل الحدود المتحركة وإنما شغل عمود الإدارة فقط
- حدد نوع المائع الشغال إذا كان غاز مثالي (يلزم استخدام معادلة الغاز المثالي) أما إذا كان ماء (يلزم استخدام جداول البخار) وقد تعطى حالة الماء مباشرة أو يتعين تحديد حالة الماء أولا قبل الشروع في حل التمرين
- حدد الحالة الابتدائية والنهائية للنظام المغلق
- حدد نوع العملية للنظام المغلق
- حدد حالة المدخل والمخرج للنظام المفتوح
- احسب المطلوبات باستخدام المعادلات المدروسة مراعيا إشارات الشغل والحرارة

تمرين (1)

ينضغط النيتروجين في أسطوانة بها مكبس حسب العلاقة $PV^{1.4}$ =const ، فإذا كانت كتلة النيتروجين 2kg وكان ضغط النيتروجين في البداية 100kPa ودرجة حرارته 300K وبعد الانضغاط أصبحت درجة الحرارة 700K ، باعتبار النيتروجين غازا مثاليا

احسب:

١. الشغل المبذول أثناء العملية

٢. التغير في الطاقة الداخلية للنيتروجين إذا علمت أن C_v للنيتروجين هي 20.804 kJ/ kmol K

٣. الحرارة المنقولة

الحل :

المعطيات:

- النظام مغلق ذو حدود متحركة : أسطوانة ومكبس
- يوجد شغل حدود والعملية المسببة له عملية عامة $n = 1.4$ (n لا تساوي ١ ولا تساوي صفر)

١. $$W_b = \frac{P_2 V_2 - P_1 V_1}{1 - n} = \frac{m R (T_2 - T_1)}{1 - n}$$

m عدد مولات النيتروجين : كتلة النيتروجين / الكتلة الجزيئية للنيتروجين = 2/28 = 0.0714 k mol

$R = 8.314$ kJ /mol K, $T_2 = 700$ K, $T_1 = 300$ K

بالتعويض ينتج أن $W_b = -593.62$ J ونلاحظ أن إشارة الشغل سالبة نظرا لأن النيتروجين ينضغط فالشغل مبذول عليه من المكبس

٢. للغاز المثالي يحسب التغير في الطاقة الداخلية للنيتروجين ΔU ، باستخدام المعادلة

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v \, dT$$

$$\Delta U = C_v (T_2 - T_1)$$

بالتعويض عن $C_v = 20.804$ kJ/mol K

$$\Delta U = 20.804 (700 - 300) = 8321.6 \text{ kJ/kmol } X 0.0714 \text{ kmol} = 594.16 \text{ KJ}$$

٣. تحسب الحرارة المنقولة باستخدام القانون الأول للديناميكا الحرارية

$$\Delta U = Q - W, \quad Q = \Delta U + W = 594.16 - 593.62 = 0.54 \text{ kJ}$$

تمرين (2)

تحتوي أسطوانة ومكبس على 8 kg من بخار الماء المحمص عند 500 kPa و $300\ ^oC$، فإذا تم تبريد الأسطوانة عند ضغط ثابت حتى يتكثف 70% من كتلة البخار.

احسب

١. الشغل المبذول خلال هذه العملية
٢. التغير في الطاقة الداخلية
٣. التغير في الانثالبي
٤. الحرارة المنقولة

الحل:

المعطيات:

- نظام مغلق ذو حدود متحركة كالمثال السابق
- المائع هو الماء
- الحالة الابتدائية : بخار ماء محمص
- الحالة النهائية : خليط مشبع من بخار الماء والماء السائل المشبع (لأنه حدث تكثف للبخار المحمص بنسبة 70% وفي هذه الحالة يتواجد البخار المشبع مع الماء السائل نتيجة التكثيف)
- عملية التكثيف تتم عند ضغط ثابت

١. العملية تتم عند ضغط ثابت

$$W_b = P\ (V_2 - V_1)$$

يجب أولا الحصول على قيمة V_1 من جداول البخار المحمص وقيمة V_2 من جداول البخار المشبع كالآتي:

الحجم النوعي مباشرة v_1 عند 500 kPa و $300^o\ C$ يساوي $0.5226\ m^3/kg$ وبالتالي

$$V_1 = 0.5226\ m^3\ /kg\ X\ 8\ kg = 4.18\ m^3$$

ثم تحسب v_2 بتطبيق العلاقة:

$$v_2 = (1\text{-}x)\ v_f + x\ v_g$$

حيث أن حالة التشبع تحدد بخاصية واحدة فقط فيمكن إيجاد قيمة v_f و v_g عند الضغط المعطى (لأن الضغط ثابت) من جداول البخار المشبع. أما x فتسمى النوعية وهي النسبة بين كتلة البخار في الخليط إلى كتلة الخليط ككل

عند (P = 0.4758 (~0.5 MPa ، v_f =0.001091 m^3/kg و v_g = 0.3928 m^3/kg و x = 0.3 وبالتعويض ينتج أن : v_2 = 0.12 m^3/kg

$$V_2 = 0.12 \text{ X } 8 = 0.96 \text{ m}^3$$

$$\therefore\ W_b = 500 \text{ kPa X } (0.96 - 4.18) = -1610 \text{ kJ}$$

ويلاحظ أن إشارة الشغل سالبة لأنه قد تم تبريد الأسطوانة فانضغط بخار الماء

٢. التغير في الطاقة الداخلية $\Delta U=U_2 - U_1$

بنفس طريقة حساب الحجم V_1 يمكن حساب U_1 من جداول البخار المحمص

$$U_1 = 2802.9 \text{ X } 8 = 22423.2 \text{ kJ}$$

وأيضا بنفس طريقة حساب الحجم V_2 يمكن حساب U_2 من جداول البخار المشبع

$$u_2 = (1\text{-}x)\ u_f + x\ u_g = 0.7\text{X } 631.68 + 0.3 \text{ X } 2559.5= 1216.3 \text{ kJ/kg}$$

$$U_2 = 1216.3 \text{ X}8 = 9730.7 \text{ kJ}$$

$$\Delta U = 9730.7 - 22423.2 = -12692 \text{ kJ}$$

يترك حساب التغير في الانثالبي والحرارة المنقولة كتمرين للطالب

تمرين (3)

يدخل الماء إلى تر بينة بمعدل 25000 kg/hr عند 8MPa و 450°C ويخرج عند 30kPa كبخار مشبع ، فإذا كانت القدرة المنتجة من التربينة 4MW ، عين الحرارة المفقودة من البخار بإهمال التغير في طاقة الوضع و طاقة الحركة

الحل:

المعطيات:

نظام مفتوح ، و التغير في طاقة الوضع وطاقة الحركة ومهمل ، إذاً تطبق المعادلة

$$\dot{Q} - \dot{W} = \dot{m}\,(h_2 - h_1)$$

يتم تحديد h_1 و h_2 من جداول البخار ولكن حالة الماء نفسها عند المدخل (الحالة1) غير معروفة ولابد من تحديد حالة الماء أولا إذا كان الماء مشبعا أم بخارا محمصا باستخدام الجدول المشروح سابقا في الجزء النظري. عند الضغط المعطى 8MPa نجد أن درجة حرارة التشبع المناظرة لهذا الضغط هي 295°C (من جداول البخار المشبع) وهي أقل من درجة الحرارة المعطاة وبذلك تكون حالة الماء الابتدائية بخار محمص.

من جداول البخار المحمص عند ظروف المدخل(P= 8MPa, 450°C) h_1 = 3272.0 kJ/kg

ومن جداول البخار المشبع عند ظروف المخرج (P = 30 kPa) $h_2 = h_g$ = 2626.8 kJ/kg

$\dot{W}$ قدرة التربينة 4MW و $\dot{m}$ معدل السريان الكتلي 25000 kg/hr وبالتعويض في المعادلة مع مراعاة ضبط الوحدات وكذلك أن إشارة قدرة التربينة موجبة نجد أن

$$\dot{Q} = \dot{W} + \dot{m}\,(h_2 - h_1)$$

$$\dot{Q} = 4 \times 10^3 + \frac{25000}{360}\,(2626.8 - 3272) = -40805\,\text{kW}$$

ويلاحظ هنا أن إشارة معدل الحرارة المنقولة سالبة مما يدل على أنها مفقودة من البخار

امتحان ذاتي (3)

اختر الإجابة الصحيحة

١. السعة الحرارية عند ضغط ثابت

- دالة مسار
- دالة حالة
- تقل مع ارتفاع درجة الحرارة

٢. الانثالبي للغاز المثالي

- يتأثر بدرجة الحرارة فقط
- يتأثر بدرجة الحرارة والضغط
- يتأثر بدرجة الحرارة أو الضغط

٣. المضخة

- هي نظام مفتوح ذو حدود متحركة
- هي نظام مغلق ذو حدود متحركة
- هي نظام مفتوح

٤. يتواجد الماء عند الضغط الجوي 101.3 kPa و درجة حرارة $120^{o}C$

- كبخار محمص
- كبخار مشبع
- خليط من سائل وبخار

٥. شغل الحدود

- يكون سالبا في حالة تغير حجم النظام
- يكون موجبا في حالة نقصان حجم النظام
- يكون موجبا في حالة زيادة حجم النظام

إجابة امتحان ذاتي (3)

اختر الإجابة الصحيحة

١. السعة الحرارية عند ضغط ثابت

- دالة مسار
- o دالة حالة
- تقل مع ارتفاع درجة الحرارة

٢. الانثالبي للغاز المثالي

- o يتأثر بدرجة الحرارة فقط
- يتأثر بدرجة الحرارة والضغط
- يتأثر بدرجة الحرارة أو الضغط

٣. المضخة

- هي نظام مفتوح ذو حدود متحركة
- هي نظام مغلق ذو حدود متحركة
- o هي نظام مفتوح

٤. يتواجد الماء عند الضغط الجوي 101.3 kPa و درجة حرارة $120^{o}C$

- o كبخار محمص
- كبخار مشبع
- خليط من سائل وبخار

٥. شغل الحدود

- يكون سالبا في حالة تغير حجم النظام
- يكون موجبا في حالة نقصان حجم النظام
- o يكون موجبا في حالة زيادة حجم النظام